



PATENT
0234-0436P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Keiichi TANAKA et al. Conf.: 5259
Appl. No.: 09/986,429 Group: 1754
Filed: November 8, 2001 Examiner: UNASSIGNED
For: PHOTOCATALYST AND METHOD FOR PRODUCING
THE SAME

RECEIVED
FEB 24 2004
1C 1100 MAIL ROOM

LETTER

FEB 20 2003

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

Country
JAPAN

Application No.
2000-340897


Filed
November 8, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Marc S. Weiner, #32,181

MSW/sh
0234-0436P

Attachment

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Keiichi TANAKA et al. 09/986,429
Birch, Stewart, Kolasch + Birch LLP
703-205-8000



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

234-436P
Filed 11/8/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年11月 8日

出願番号
Application Number:

特願2000-340897

[ST.10/C]:

[JP2000-340897]

出願人
Applicant(s):

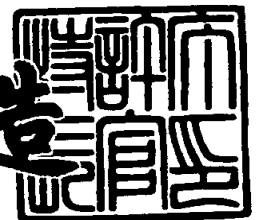
独立行政法人産業技術総合研究所

RECEIVED
FEB 24 2004
TC 1700 MAIL ROOM

2002年 4月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3027553

【書類名】 特許願

【整理番号】 PT2000042

【提出日】 平成12年11月 8日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院物質工学工業
技術研究所内

【氏名】 田中 啓一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院物質工学工業
技術研究所内

【氏名】 モハマド シャリク ボーラ

【特許出願人】

【識別番号】 000001144

【氏名又は名称】 工業技術院長 梶村 皓二

【指定代理人】

【識別番号】 220000390

【氏名又は名称】 工業技術院 物質工学工業技術研究所長 久保田 正明

【復代理人】

【識別番号】 100076439

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 敏三

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高活性光触媒とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に、無機物担持による、被処理物質と反対の電荷を持つことを特徴とする高活性光触媒。

【請求項2】 光触媒と、その上に担持した、被処理物質と反対の電荷を持つイオン交換物質よりなることを特徴とする請求項1記載の高活性触媒。

【請求項3】 光触媒の表面に被処理物質と反対の電荷を持つ無機物質を部分的に、かつ、均一に存在させることを特徴とする高活性光触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有害物質の分解、除去などの処理に用いられる光触媒とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

光触媒による排水および汚染空気については種々の技術が開発されているが、その処理効率はまだ不十分であり、このために実用レベルでの利用は限られている。効率向上法としては、光触媒への白金担持、不純物のドーピングが行われているが、製造コストが高い割に効率が不十分であり、また、前者では効果が光触媒の種類によって異なり、後者では安定した結果が得られないという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高活性で、長期間活性を維持できる安価な光触媒とその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、光触媒に無機物由

来の電荷を持たせることにより、反対電荷を持つ有害物質を光触媒の表面に集め、効率よく分解できることを見出して本発明を完成するに至った。具体的には、例えば、光触媒によりそれ自身が分解することのない無機陰イオン交換物質を、光触媒表面に部分的に担持させることにより、電荷を持つ有害物質に対して、高い光触媒活性を示すことを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、

(1) 表面に、無機物担持による、被処理物質と反対の電荷を持つことを特徴とする高活性光触媒、

(2) 光触媒と、その上に担持した、被処理物質と反対の電荷を持つイオン交換物質よりなることを特徴とする(1)項記載の高活性触媒、及び

(3) 光触媒の表面に被処理物質と反対の電荷を持つ無機物質を部分的に、かつ、均一に存在させることを特徴とする高活性光触媒の製造方法を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明で主材として用いる光触媒には、特に制限はなく通常光触媒として用いるものは、本発明の目的に利用することができる。例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化タンゲステン等が挙げられ、好ましくは二酸化チタンである。

光触媒は、粉末状でも、各種支持体に粉末を固定化したものでも、また、ゾル-ゲル法や蒸着法で調整したフィルム状でも用いることができる。

この光触媒上に、触媒作用を働かせる対象物質と反対の電荷を持つ物質（以下、単に反対電荷物質という）を担持させる。

反対電荷物質としては、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム等の水酸化物やリン酸塩などが挙げられ、好ましくは、ケイ酸、ジルコニウムの化合物である。ケイ酸、ジルコニウムの化合物の中でも、具体的には、イオン交換物質が好ましく、とりわけ、被処理物質の有害物質の電荷が正である場合に陽イオン交換物質が好ましく用いられる。この場合において、陽イオン交換物質は細く分散して光触媒に担持させることが重要で、これにより、吸着した物質が二酸化チタンの露

出した表面と接触する機会が大きくなる。

【0006】

陽イオン交換物質の例としてはシリカ、アルミナ、リン酸ジルコニウムなどが挙げられる。シリカは、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウムの加熱により常法により調製できる。その担持量は適宜に定めることができ、制限はないが、例えば原料としてのケイ素化合物の場合の使用量は光触媒 1 g に対して、 SiO_2 として 0.005 g ~ 1.0 g であり、特に 0.05 ~ 0.5 g が好ましい。他の陽イオン交換物質の場合も量的には同様である。

本発明の高活性光触媒の製法をこのケイ素化合物を用いた場合を例に説明すると、前記の光触媒と、ケイ素化合物の溶液とを均一に混合し、攪拌した後に、乾燥し、更には 400℃ で焼結し、ケイ素化合物を酸化ケイ素（シリカ）とする。ケイ素化合物の溶液が水溶液の場合は、水の量が重要で、少量では均一に分散しにくい。また、多すぎると、乾燥の過程で不均一になる。このシリカ担持二酸化チタン粉末を結合剤で支持体に固定することもできる。

【0007】

このケイ素化合物の光触媒への担持には、まず高濃度の溶液と光触媒をよく混合した後に、少量の溶剤を少しずつ加えて、（同時にケイ素化合物の光触媒中への全体的、均一分散のための）混合を可能とすることによって、溶剤の蒸発までの間に起こる不均一化を避けることが行われる。ケイ素化合物の量が多すぎると、光触媒の全表面が覆われて、光触媒機能が損なわれる。また、不均一な混合では、表面の大部分が覆われる粒子と、担持が不十分な粒子が存在するためと思われるが、高い活性が得られない。光触媒の活性の発現から言えば、反対電荷物質は触媒上にできるだけ均一に存在することが好ましい。反対電荷物質の表面被覆率は光触媒の活性を測定して最適に定めることができる。通常光触媒の表面積の好ましくは 30% 以下、より好ましくは 10 ~ 30% を反対電荷物質で被覆するが、これに限定するものではない。

【0008】

このケイ素化合物を用いて得られた本発明の高活性の光触媒は、陰イオン性であり、正イオンを有する有害物質に効果的である。例えば、第 1 級から第 4 級ま

でのアミン化合物やピリジン化合物およびその塩等に有効である。

【0009】

次に本発明において、上記とは逆に、被処理物質の反対電荷として陰イオン交換物質を、光触媒上に担持させる場合について説明する。この場合の陰イオン交換物質としては酸化ビスマス、酸化ランタンなどが挙げられるが、好ましくは酸化ビスマスである。この場合の触媒材の製造方法は、陽イオン交換物質の場合と実質的に同様である。

本発明の光触媒を用いて、水中の有害物質を処理するためには、排水を光触媒と接触させて、紫外光を照射する。陰イオン交換物質を担持した光触媒は、酢酸、ギ酸等の脂肪族有機酸や安息香酸、ベンゼンスルホン酸およびそれらの類縁化合物などの処理に有効である。

照射光源としては、380nmより短波長の光を含む光源を用いる。例えば、低圧および高圧の水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、ブラックライト、太陽光が挙げられる。

【0010】

【実施例】

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例 1

二酸化チタン（アナタース）の4gとケイ酸カリウム（ SiO_2 で18～21%溶液）の4mlを加え、よく混合した。これに少量の水を加えて更に混合した。水の全量が3.25mlより多くならない範囲内で、これを繰り返した。この混合物を100℃で1時間乾燥して、更に400℃で1時間焼結した。室温まで冷やしてから、乳鉢で粉碎した。この粉末を水洗して、懸濁液のpHが7になるまで水洗を繰り返した。最後に、100℃で乾燥して、シリカ担持光触媒を得た。

次に円筒状のガラス容器中で、上記で調製したシリカ担持二酸化チタンの2gを 2.5×10^{-5} Mのパラコート水溶液の500mlに懸濁させた。これを容器の中央に設置した6Wのブラックライトにより照射した。5分間で全てのパラコートが分解した。この後に照射を更に3時間続けた。光触媒を回収して、同様

の照射実験を行った。15分間の照射で全パラコートが分解した。これを4回繰り返し、全ての場合に、パラコートが15分間で分解した。

比較のためにシリカ無担持の二酸化チタンで同じ実験を行った結果、全パラコートが分解するのに、70分間の照射が必要であった。

【0011】

実施例 2

実施例 1 において、ケイ酸カリウムを 4 ml ではなく、0.2 ml を加えた。他は実施例 1 と同様にして、シリカ担持光触媒を調製した。この光触媒を用いて、実施例 1 と同様にして、パラコートの分解を行った。20分間の照射で全パラコートが分解した。

実施例 3

実施例 1 で調製した光触媒を用いパラコートの代わりに、 10^{-4} M のエチルアミンを用いた以外は実施例 1 と同様にして実験を行った。光触媒を回収して、3回まで同様の実験を行い、3回ともに50分間で全エチルアミンが分解した。シリカ無担持の二酸化チタンでは、全エチルアミンが分解するのに160分間の照射が必要であった。

【0012】

実施例 4

塩化酸化ジルコニウム ($ZrCl_2O \cdot 8H_2O$) の 5.5 g と水の 80 ml、二酸化チタン 5.5 g を攪拌しながら、40質量%フッ化水素の 4 ml を加え、更に、85質量%のリン酸の 46 ml を加えた。1時間攪拌を続けた後に、静置して、上澄液を除去した。更に水を加えて、上の操作を数回繰り返した。このリン酸ジルコニウム担持二酸化チタンを水洗して、100℃で乾燥した。

上記のリン酸ジルコニウム担持二酸化チタンの 75 mg を、 2.5×10^{-4} M のパラコート溶液 25 ml に懸濁させ、500 W の超高压水銀灯で、パイレックスガラスと水のフィルターを通して照射した。20分間でパラコートの 100% が分解した。この二酸化チタンを回収して、同様の実験を4回繰り返した。いづれも20分間の照射でパラコートが100%分解した。

無担持の二酸化チタンでは60分間の照射でも82%が分解したのみであった

比較例 1

実施例 1 で調製した光触媒を用い、 2×10^{-5} M の酢酸およびフェノールの分解を行った。同時にシリカ無担持の二酸化チタンについて同様の実験を行った。両化合物ともに、シリカ担持の効果なかった。この結果は、本光触媒が正イオンの化合物に対して有効であり、一方で、負イオンおよび中性の化合物の分解に対しては、シリカ担持の影響がないことを示している。

【 0 0 1 3 】

【発明の効果】

本発明の光触媒は高活性であり、有害物質の分解効率に優れ、長期間安定な高活性を示す。また本発明の光触媒の製造方法によれば、このような優れた触媒を安価に効率よく製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高活性で、長期間活性を維持できる安価な光触媒とその製造方法を提供する。

【解決手段】 その表面に、被処理物質と反対の電荷を持つ高活性光触媒。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|-------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2000-340897 |
| 受付番号 | 50001444486 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 内山 晴美 7545 |
| 作成日 | 平成 12 年 12 月 27 日 |

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

| | |
|----------|-------------------------|
| 【識別番号】 | 000001144 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 |
| 【氏名又は名称】 | 工業技術院長 |

【指定代理人】

| | |
|----------|-------------------|
| 【識別番号】 | 220000390 |
| 【住所又は居所】 | 茨城県つくば市東 1-1 |
| 【氏名又は名称】 | 工業技術院物質工学工業技術研究所長 |

【復代理人】

| | |
|----------|--|
| 【識別番号】 | 申請人 100076439 |
| 【住所又は居所】 | 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 10 号石井ビル 3 階 飯田国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 飯田 敏三 |

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2000-340897

【承継人】

【識別番号】 301000011

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

【氏名又は名称】 経済産業省産業技術総合研究所長 日下 一正

【連絡先】 部署名 経済産業省産業技術総合研究所
筑波研究支援総合事務所特許管理課
担当者 楠本 眞 電話番号 0 2 9 8 - 6
1 - 2 1 7 9

【提出物件の目録】

【物件名】 権利の承継を証明する書面 1

【援用の表示】 平成 3 年特許願第 4 2 2 7 6 号

【ブルーフの要否】 要

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願2000-340897 |
| 受付番号 | 50100083713 |
| 書類名 | 出願人名義変更届（一般承継） |
| 担当官 | 内山 晴美 7545 |
| 作成日 | 平成13年 2月14日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|-------------------|
| 【提出日】 | 平成13年 1月22日 |
| 【承継人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 301000011 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 |
| 【氏名又は名称】 | 経済産業省産業技術総合研究所長 |

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2000-340897
【承継人】
【識別番号】 301021533
【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所
【代表者】 吉川 弘之
【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所
知的財産部知的財産管理室
担当者 長山 隆久
電話番号 0 2 9 8 - 6 1 - 3 2 8 2
【提出物件の目録】
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】 平成6年特許願第39472号
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願2000-340897 |
| 受付番号 | 50101456557 |
| 書類名 | 出願人名義変更届（一般承継） |
| 担当官 | 金井 邦仁 3072 |
| 作成日 | 平成13年10月 5日 |

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成13年10月 2日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001144]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 9月20日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 |
| 氏 名 | 工業技術院長 |

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301000011]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

氏 名

経済産業省産業技術総合研究所長

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所